

两类异质结构中光生电荷分离效率与光电性质

赵涛涛

(河南大学 物理与电子学院,河南 开封 475004)

摘要:首先制备 $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ 纳米带与石墨烯不同比例复合体系(CBS-graphene),其中石墨烯质量分数分别为:0.4%,0.8%,1.2%,1.6%,2.0%和2.4%。以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为电子受主,CBS和CBS-graphene为电子施主,制备成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结构及体相异质结太阳能电池。XRD 检测结果表明,异质结两组分都达到了良好的结晶状态;而且,两类复合体系都呈现出了复合结构的光吸收特性,但光吸收性质无明显差异。对于CBS-graphene,随着石墨烯含量逐步增加其光伏性质逐渐增强,当石墨烯质量分数为1.6%时达到最佳光伏响应强度,此后其光伏性质逐渐减弱。稳态和电场诱导表面光电电压谱表明两类异质结都具有优越的光伏性质,但 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 呈现出明显优于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 的光伏响应。基于石墨烯质量分数为1.6%, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类体相异质结太阳能电池最高光电转换效率分别为3.1%和6.8%。从异质结厚度、能级匹配、石墨烯导电网络以及优越的电子传输特性几个方面,详细讨论了光生电荷分离的影响因素及光生电荷传输动力学。

关键词:表面光电电压谱;光伏响应; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$;异质结

中图分类号:O469

文献标志码:A

在过去20多年间,为提高体相异质结太阳能电池的光电转换效率开展了一系列深入、系统的研究工作。近年来研究结果表明异质结太阳能电池光电转换效率已超过8.0%^[1-2],比如:9.2%^[3],8.94%^[4],11.7%^[5]以及0.80%^[6]的填充因子。对于异质结太阳能电池,选择合适的电极材料对于提高光电转换效率具有非常重要的意义,一些二元氧化物(包括: ZnO ,^[7] SnO_2 ^[8] and In_2O_3 ^[9]等)多用于染料敏化和异质结太阳能电池电极材料。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是从20世纪80年代发展起来的金属氧化物半导体气敏材料,具有制备简单、稳定性好、附着力强的特点,但纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 灵敏度较低,实际应用受到限制。此外,氧化铁和铁的复合物还被广泛用于制备磁性材料以及催化剂、吸附剂和颜料的活性成分。近年来,研究结果表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在紫外-可见区域具有较好的光伏响应,但由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料较多的光生电荷复合中心,严重限制了其在太阳能电池、光电子器件等方面的应用;然而作为电极材料非常有利于研究异质结半导体微结构中光生电荷的分离与传输机制。 Cu-Bi-S 化合物由于在紫外-可见-近红外光区具有优越的光吸收性质和光电性质吸引了众多研究者关注,一些制备 Cu-Bi-S 复合物薄膜的物理和化学方法被相继报道^[10-15]。研究发现多晶 Cu_3BiS_3 薄膜具有较宽光吸收带边(886 nm)、优越的光生电子传输特性^[12]以及明显的光电性质^[13],因此, Cu_3BiS_3 薄膜可以作为制备染料敏化太阳能电池或异质结太阳能电池的电子施主层。此外, $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ (CBS)纳米带^[15]在紫外-可见-近红外光区同样具有明显的光伏特性;Liu^[16]等发现以CBS纳米带为电子施主层的异质结太阳能电池具有优越的光电性质,表明CBS纳米带在作为电子施主和空穴传输层方面具有非常好的应用前景。石墨烯是一个具有二维结构多孔碳材料,其内部原子按 sp^2 杂化有规则紧密排列形成六角晶格结构^[17-18]。由于石墨烯具有单层碳原子厚度、室温下超高的电子迁移率、高的比表面积、高的热导性能以及优越的机械性能等特点^[19-20],使得石墨烯在电化学能量存储、太阳能电池以及电子器件等众多方面引起了

收稿日期:2015-10-27;修回日期:2015-12-11.

基金项目:国家自然科学基金(U1204211,51372069);河南省高校科技创新团队支持计划(13IRTSTHN017);河南省自然科学基金(2011A140002).

作者简介(通信作者):赵涛涛(1982-),男,河南浉池人,河南大学实验师,研究方向为光学工程,E-mail:hdzt@henu.edu.cn.

巨大的关注^[21-23]. 本文以 CBS, CBS-graphene 为电子施主、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为电子受主制备成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结及体相异质结太阳能电池. 研究表明, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 呈现出明显优于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 的光伏响应特性以及更高的光电转换效率. 从不同组间接触特性、能级匹配 (CBS 和石墨烯、CBS 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、石墨烯和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、石墨烯导电网络及其优越的电子迁移率等方面详细分析了光生电荷的产生、分离和传输过程; 并深入探索了光生电荷的分离与传输机制以及整个光生电荷动力学过程. 该实验结果为促进异质结太阳能电池研究以及石墨烯在太阳能电池中的应用奠定了实验和理论基础.

1 实验

1.1 样品制备

溶胶-凝胶法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体. 称取 2.7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.01 M Fe^{3+}) 放入烧杯中, 加入 40 mL 无水乙醇, 让其自然溶解, 然后缓慢滴加 5 mL 甲醛, 并不断搅拌. 同时, 用红外灯照射反应溶液大约 24 h, 即可得到稳定、均匀的棕红色 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 溶胶, 所得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体的 pH 值为 2~3. 将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 溶胶在恒温烘箱 120 °C 下静置 5 h, 就可以得到浓度较大 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体.

溶胶-凝胶法制备 CBS 纳米带, 将 0.5 mmol 氯化铋、0.5 mmol 氯化亚铜和 0.7 g 十二胺一并溶入到含 30 mL 甲苯、容量为 50 mL 的烧瓶中, 70 °C 下不断搅拌 30 min 就可以得到蓝色透明溶液. 随后, 将 250 μL 的二硫化碳缓慢添加到该混合溶液中, 蓝色溶液将逐渐转变成深棕色胶体. 将该胶体迅速转移至聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中, 并立即密封; 然后将反应釜放置到真空干燥箱中, 180 °C 下保持 30 h, 随后缓慢冷却至室温. 最后, 将得到的 CBS 纳米带用无水乙醇清洗干净, 并在真空干燥箱中 60 °C 下干燥 4 h 就可以得到深棕色 CBS 纳米带.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结及对应体相异质结太阳能电池的制备, 其中所有薄膜的厚度均由探针式表面轮廓仪测量所得. 首先, 用旋涂法在 ITO 导电玻璃上沉积一层 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体, 在 200 °C 下快速退火 10 min; 同样的过程重复 10 次, 并在 600 °C 下退火 2 h 就可得到结晶良好、厚度为 3.5 μm 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜. 其次, 将不同质量石墨烯 (山东青岛索信进出口有限公司, SE4532 型) 分散到等量的 CBS 胶体中, 使石墨烯质量分数分别为 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6%, 2.0% 和 2.4%, 不断超声和搅拌数小时后可以得到均一、分散的 CBS-graphene 胶体. 用旋涂法将不同质量配比的 CBS-graphene 沉积到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜衬底上, 同样的过程重复 5 次就可以得到厚度为 3.0 μm 的 CBS-graphene 薄膜. 随后, 将所有复合结构迅速转移至聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中, 并立即密封; 然后将反应釜放置到真空干燥箱中, 180 °C 下保持 30 h, 缓慢冷却至室温就可以得到厚度为 6.5 μm 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 异质结; 同样方法, 利用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 CBS 可制备厚度为 6.5 μm 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 异质结. 由两类异质结构组装、制备成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 体相异质结太阳能电池.

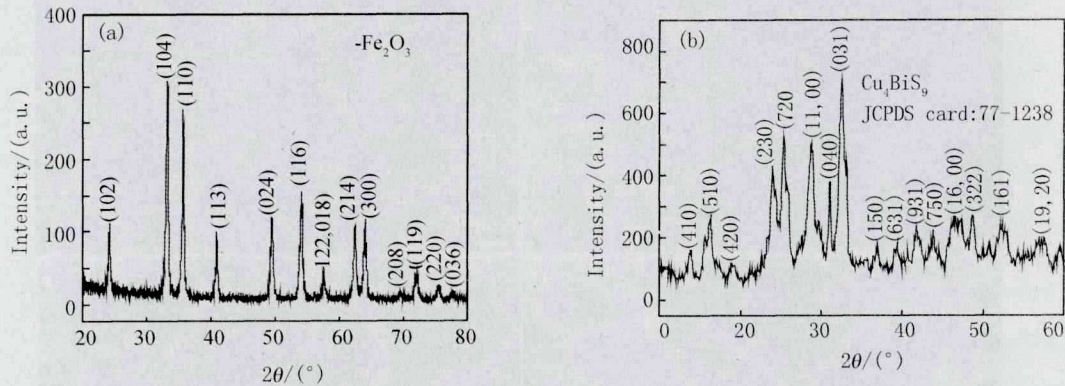
1.2 样品测试与表征

X-射线衍射仪用于测量两组分的结晶状态, 紫外-可见吸收光谱用于检测各组份及复合薄膜的光吸收特性. 场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7001F) 用于检测 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CBS 纳米带以及 CBS-graphene 表面形貌. 采用探针式表面轮廓仪 (Dektak 3 profilometer, Veeco) 测量两种组分以及复合薄膜的厚度, 并用扫描开尔文探针测试系统测量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CBS 电子功函数和表面势垒. 稳态表面光电电压谱、瞬态表面光电电压谱用于检测两种组分和复合结构的表面光伏响应以及在外电场诱导下的光伏响应特性. 其中, 外电场直接加在样品两边的 ITO 导电玻璃电极上, 当外电场的方向和入射光的方向一致时设定为外电场的负方向. 表面光电电压谱测试系统不但可以直接测量样品的表面光伏响应特性, 还可以反映出光生电荷在界面及内部的分离和传输情况, 是一种灵敏、高效、对样品污染小的有效检测手段. 利用太阳能电池测试系统 (QTest Station 1000ADI) 测量两类体相异质结太阳能电池的光电转换效率.

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射与 SEM 表面形貌

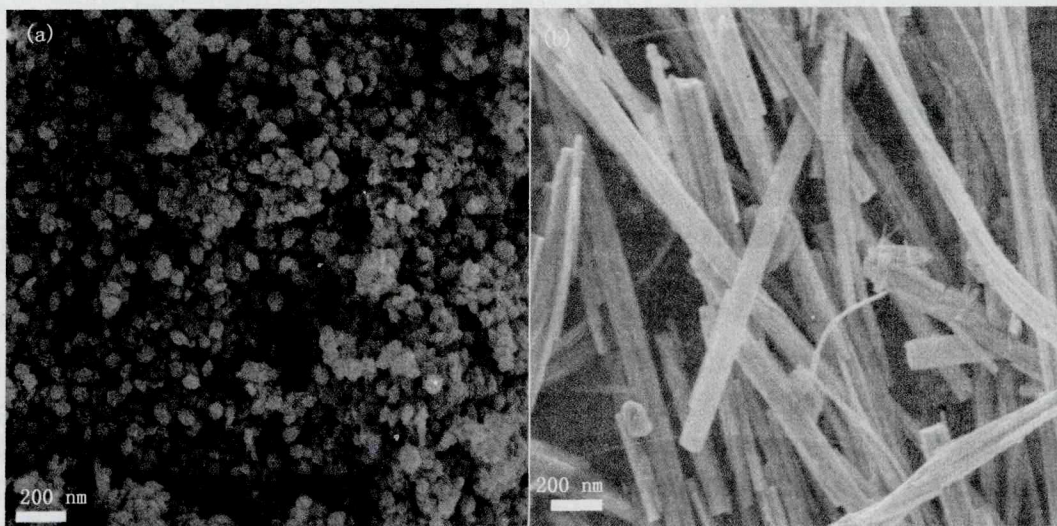
从图1中可以看出,异质结构中两种组分都达到了良好的结晶状态,其中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜属于六方晶系结构,对应标准谱为JCPDS No. 39-1346;XRD中CBS薄膜所有特征衍射峰表明CBS纳米带属于立方正交晶系,对应标准谱及晶格参数为JCPDS No. 77-1238, $a=3.1528\text{ nm}$, $b=1.1622\text{ nm}$, $c=0.3951\text{ nm}$,空间群(62).



(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒 (b) CBS 纳米带

图1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CBS 两组分X-射线衍射结果

从图2可以看出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒分布非常均匀,颗粒粒径分布在 $20\sim 60\text{ nm}$;CBS 纳米带的长度在几百微米、甚至更长,同时也呈现出更为清晰的带状结构,纳米带宽度在 $20\sim 150\text{ nm}$.从图3(a)和3(b)可以看出 CBS 和石墨烯之间并没有形成良好的接触,由于石墨烯质量分数太小,两者之间接触不是很充分.从图3(c)和3(d)中可以清晰看出 CBS 和石墨烯两者之间形成了非常充分的接触,而且接触非常致密,非常有利于光生电荷在两者之间的界面处分离与传输.



(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒

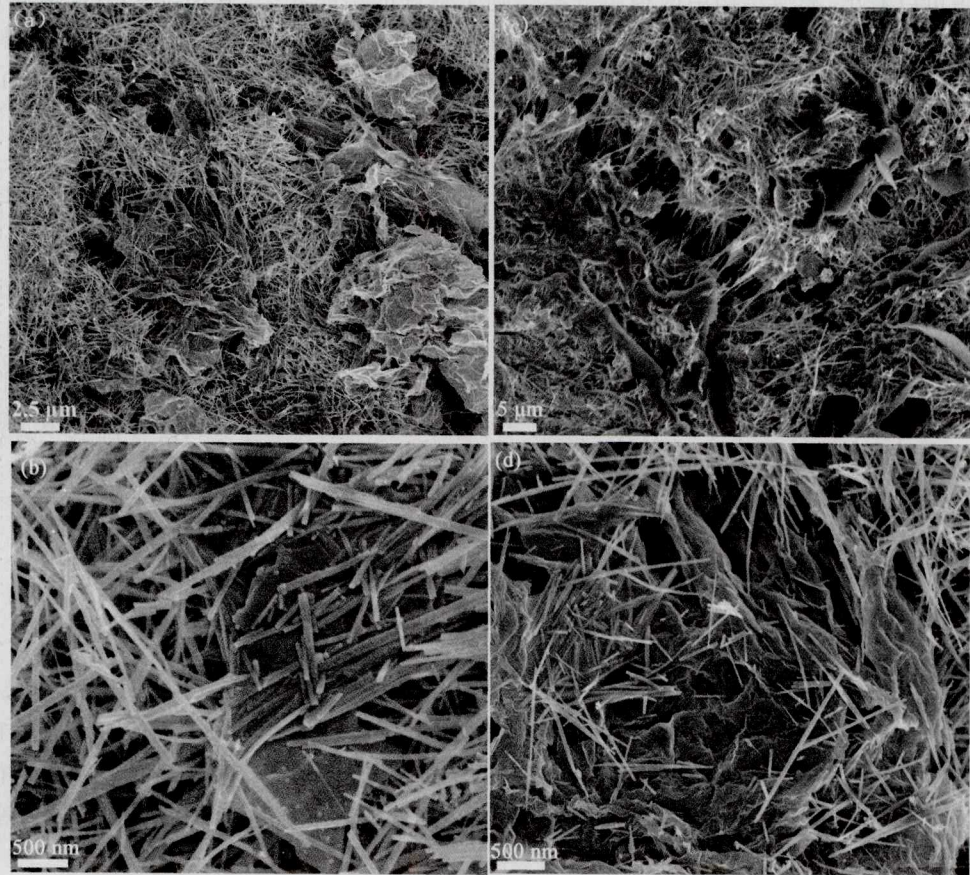
(b) CBS 纳米带

图2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CBS 两组分扫描电子显微镜表面形貌

2.2 紫外-可见光吸收

从图4可以看出, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 CBS 两组分都呈现出了非常好的光吸收特性.由于石墨烯在红外光区具有较强光吸收,发现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 在红外光区也呈现出优于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 的光吸收特性,但由于石

墨烯非常低的百分含量,两类异质结光吸收在红外光区并没有明显的差异.此外, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结构也具有和单一 CBS 非常相似的光吸收光谱.然而分析表明,两类异质结构利用了组分间不同的能带结构特点,使得复合体系的光吸收光谱呈现出复合结构的光吸收特性.



(a), (b) 石墨烯质量分数:0.8%; (c), (d) 石墨烯质量分数:1.6%

图3 CBS-graphene在石墨烯不同质量分数下表面形貌

2.3 稳态表面光伏响应

图 5(a)表明随着石墨烯质量百分量从 0.4%增加到 1.6%,CBS-graphene 光伏响应在逐渐增强;当石墨烯质量百分量超过 1.6%时,其光伏性质在逐渐减弱.由于 CBS、石墨烯两者之间满足能级匹配条件,CBS 光激发之后产生的光生电子-空穴对会迁移到 CBS、石墨烯界面,并在界面处分离,光生电子跃迁到石墨烯,而光生空穴保留在 CBS,在界面内建电场作用下形成有效的光生电荷分离.由于石墨烯非常高的电子迁移率,分离后的光生电荷可以被两侧集流体有效收集,形成明显的光伏响应.随着石墨烯含量逐步增加,将有更多光生电子跃迁到石墨烯形成更为优越的光伏响应.当石墨烯质量百分量超过 1.6%时,由于石墨烯在可见光区几乎为透明材料,入射光可以透过复合体系,使得光吸收强度和光生电子-空穴对的数量将明显下降,导致 CBS-graphene 复合体系光伏性质逐渐下降.从图 5 (b)可以看出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 呈现出明显优于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 的表面光伏响应特性.对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$,从图 6 的能带结构图中可以看出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、CBS 之间满足能级匹配条件,在 CBS 中产生的光生电子-空穴对可以在两者的界面处分离,引起表面光伏响应.由于 CBS 内部具有非常高的光生电荷复合效率,使得多数光生电子-空穴对在迁移到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、CBS 界面之前已经复合,无法形成较高的光生电荷分离效率.对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$,从图 6 的能带结构图中还可以看出该异质结构的 3 种组分之间(CBS 和石墨烯、CBS 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、石墨烯和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)均满足能级匹配条件.由于 CBS 和石墨烯之间形成了非常充分的接触,所以在 CBS 中产生的光生电子-空穴对可以有效地迁移到两者的界面处,在界面内建电场作用下形成明显的光生电荷分离.由于石墨烯、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 间能级匹配以及石墨

烯非常高的电子迁移率,石墨烯中聚集的光生电子可以快速地传输到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 导带,并被集流体收集.同时,由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,CBS 之间也满足能级匹配条件,在 CBS 中产生的光生载流子可以直接在两者之间的界面处分离,光生电子和空穴可以直接被集流体收集,进一步提高光生电荷分离效率,引起更为优越的光伏响应特性^[16,24-29].

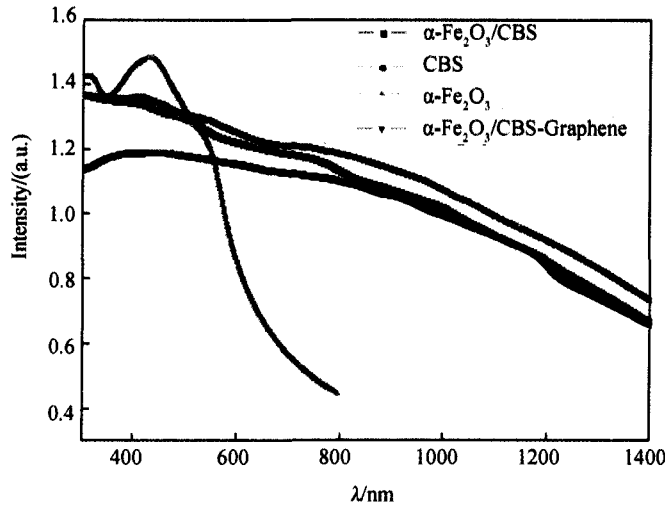
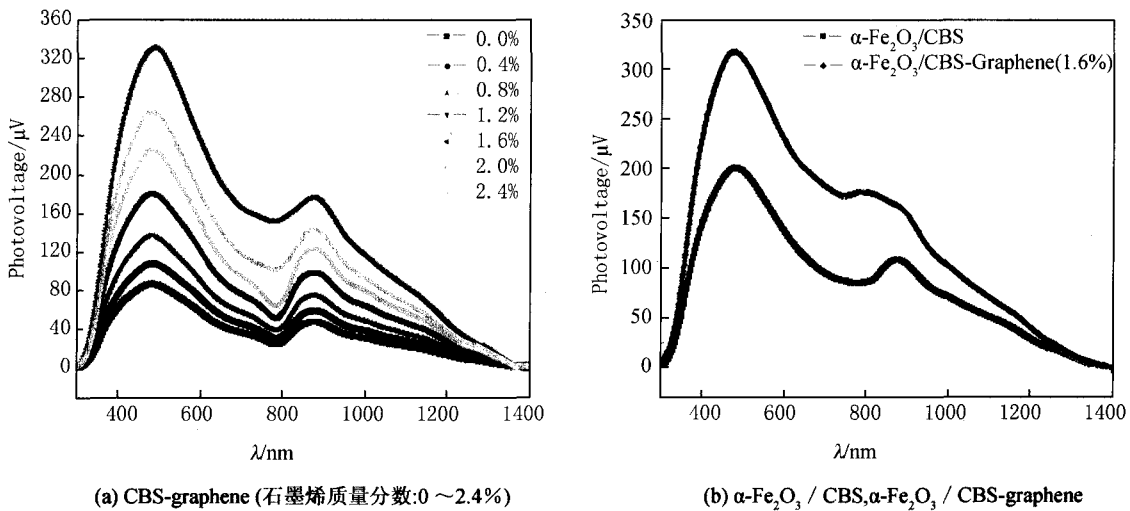


图4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CBS 两组分以及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结光吸收光谱



(a) CBS-graphene (石墨烯质量分数:0 ~ 2.4%)

(b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$

图5 CBS-graphene 以及两类异质结表面光伏响应

2.4 场诱导表面光伏响应

图 7(a)和 7(b)分别为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结在正外电场诱导下的表面光伏响应.从图中可以看出随着外加电场强度逐步提高, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结的表面光伏响应强度都在不断增强,而且响应起始边有一定的红移,说明在外电场诱导下可以大大提高光生电荷的分离效率.响应起始边的红移表明在外电场作用下,低于光学本证带隙的激发光也可以引起带-带跃迁产生光生电子-空穴对,光生电荷有效分离之后可以拓展光伏响应起始边.从图 7 中还可以看出,两类异质结构在相同外电场诱导下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 具有明显优于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 的光伏性质.如前文所述, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 CBS 之间虽然满足能级匹配条件,在 CBS 中产生的光生电子-空穴对可以在两者的界面处分离,产生表面光伏响应.但由于 CBS 内部具有非常高的光生电荷复合率,即使在外电场诱导下 CBS 内部多数光生电子-空穴对在复合之前也无法迁移到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CBS 界面,形成有效分离,导致光生电荷分离效率仍然比较

低. 对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$, 由于该异质结构 3 种组分之间(CBS 和石墨烯、CBS 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、石墨烯和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)均满足能级匹配条件. CBS 中产生的多数电子-空穴对可以迁移到 CBS 和石墨烯的界面, 在界面内建电场的作用下形成有效的光生电荷分离. 由于石墨烯和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 间也满足能级匹配条件, 在外电场作用下石墨烯中聚集的多数光生电子可以快速地传输到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 导带, 并被集流体收集. 同时, 在 CBS、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 界面分离产生的光生电子可以直接跃迁到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 导带, 在外电场作用下更多的光生电子也可以被集流体迅速收集, 引起更高的光生电荷分离效率以及更好的光伏响应特性^[16,24-29]. 在负的外电场诱导下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结的光电性质都在减弱, 表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 CBS 两组分以及复合结构都具有 n 型半导体的性质, 负的外电场不利于光生电荷的分离和传输.

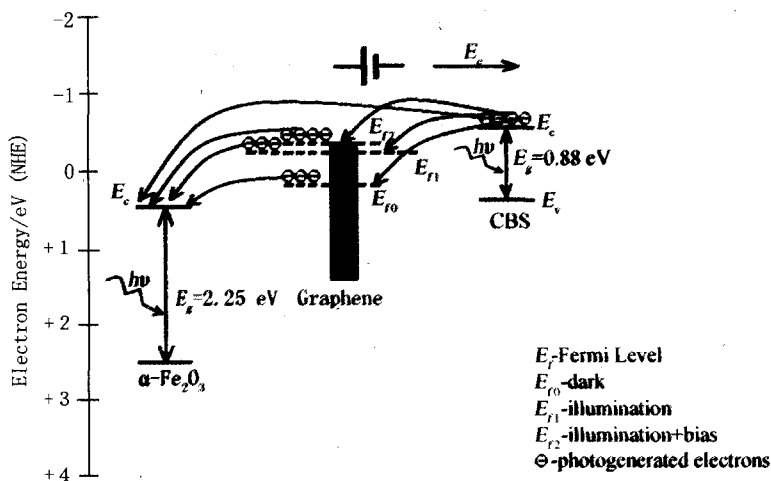


图6 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结光生电荷分离与传输机制示意图

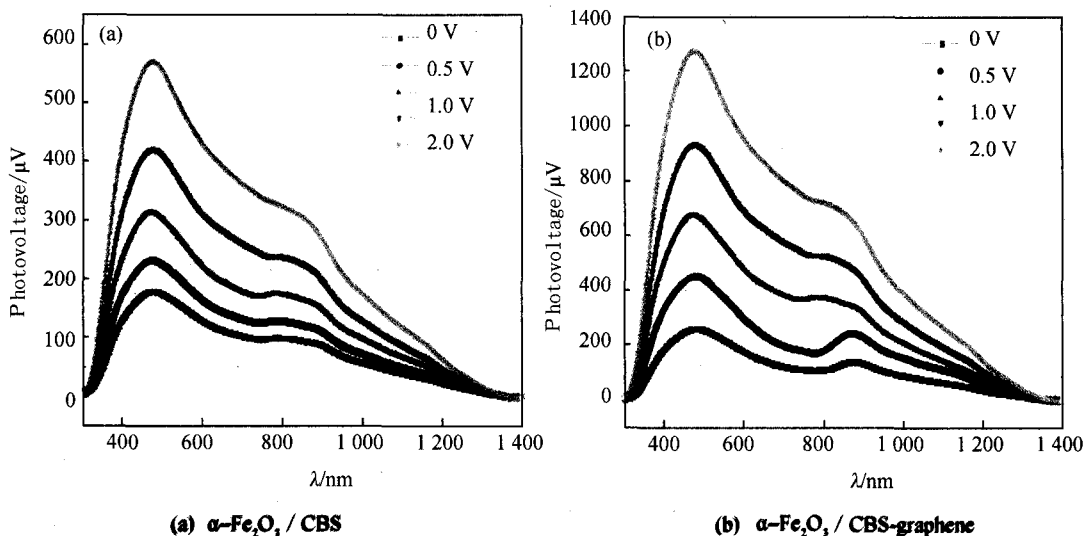


图7 外电场诱导下两类异质结表面光伏响应

2.5 两类体相异质结太阳能电池光电转换效率

为满足对比科学性, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类体相异质结太阳能电池中电子施主和电子受主组分都具有同样的厚度, 其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 $3.5\ \mu\text{m}$, CBS 和 CBS-graphene 均为 $3.0\ \mu\text{m}$. 在标准入射光 (AM 1.5 G, $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$) 作用下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 异质结太阳能电池的光电转换效率为 6.8%, 对应 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 太阳能电池的光电转换效率仅为 3.1%. 表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 电池具有明显高于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 电池的光生电荷分离效率和光电转换效率. 对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 太阳能电池, 由于 CBS 与石墨烯充分接触、石墨烯高的电子迁移率以及组分间能级匹配(CBS 和石墨烯、CBS 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、石墨

烯和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$),使得光生电子-空穴对可以快速分离,并迅速被集流体收集,提高光电转换效率.由于CBS内部具有非常高的光生电荷复合效率,所以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 太阳能电池中产生的光生电子-空穴对不能实现快速分离,也不能被集流体有效收集,引起较弱的光电转换效率.

4 结 论

由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、CBS 以及 CBS-graphene 3 种组分分别制备出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结以及对应体相异质结太阳能电池.检测结果表明, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 呈现出明显优于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 的表面光伏响应.在外电场诱导下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类异质结的光伏性质都在增强;在相同外电场作用下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 同样具有明显优于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 的光伏特性,表明 CBS 与石墨烯充分接触、石墨烯高的电子迁移率以及组分间的能级匹配非常有利于光生电荷的分离与传输. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ 两类电池光电转换效率进一步印证了异质结体系中光生电荷的分离与传输机制.从异质结薄膜厚度、能级匹配、CBS 与石墨烯充分接触、石墨烯导电网络以及高的电子迁移率等方面详细讨论了各影响因素的综合作用.该实验结果为深入研究异质结光生电荷分离的影响因素以及石墨烯在太阳能电池中的应用奠定了实验与理论基础.

参 考 文 献

- [1] SERUCC R F. Outlook brightens for plastic solar cells[J]. Science,2011,332(6027):293-293.
- [2] HEEGER A J. 25th anniversary article: bulk heterojunction solar cells: understanding the mechanism of operation[J]. Adv Mater, 2014,26(1):10-28.
- [3] HE Z Ci, ZHONG C M, SU S J, et al. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure [J]. Nat Photonics,2012,6(9):591-595.
- [4] KYAWA K K, WANG D H, WTBABDS D, et al. Improved light harvesting and improved efficiency by insertion of an optical spacer (ZnO) in solution-processed small-molecule solar cells[J]. Nano Lett,2013,13(8):3796-3801.
- [5] ARIYASINGHE Y P Y P, WIJAYARATHNA T R C K, KUMARA I G C K, et al. Enhanced photoelectric-conversion efficiency in bulk heterojunction solar cells[J]. J Photochem Photobiol A,2011,217(6):249-252.
- [6] GUO X G, ZHOU N J, LOU S J, et al. Polymer solar cells with enhanced fill factors[J]. Nat Photonics,2013,7(10):825-833.
- [7] LAW M, GREEBE L E, JIGBSIB J C, et al. Nanowire dye-sensitized solar cells[J]. Nat Mater,2005,4(6):455-459.
- [8] KUMAR E N, JOSE R, ARCHANA P S, et al. High performance dye-sensitized solar cells with record open circuit voltage using tin oxide nanoflowers developed by electrospinning[J]. Energy Environ Sci,2012,5(1):5401-5407.
- [9] HARA K, HORIGCHI T, KINOSHITA T, et al. Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells[J]. Sol Energy Mater Sol Cells,2000,64(2):115-134.
- [10] NAIR P K, HUANG M T, NAIR L S, et al. Formation of p-type Cu_3BiS_3 absorber thin films by annealing chemically deposited $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ thin films[J]. J Mater Res,1997,12(3):651-656.
- [11] GEREIN N J, HABER J A. Synthesis of Cu_3BiS_3 thin films by heating metal and metal sulfide precursor films under hydrogen sulfide [J]. Chem Mater,2006,18(26):6289-6296.
- [12] GEREIN N J, HABER J A. One-step synthesis and optical and electrical properties of thin film Cu_3BiS_3 for use as a solar absorber in photovoltaic devices[J]. Chem Mater,2006,18(26):6297-6302.
- [13] ZHANG Y J, WANG J J, ZHU H F, et al. High performance ultraviolet photodetectors based on an individual Zn_2SnO_4 single crystalline nanowire[J]. J Mater Chem,2010,20(44):9858-9860.
- [14] LI J, ZHONG H Z, LIU H J, et al. One dimensional ternary Cu-Bi-S based semiconductor nanowires: synthesis, optical and electrical properties[J]. J Mater Chem,2012,22(34):17813-17819.
- [15] LI H X, ZHANG Q L, PAN A L, et al. Single-crystalline $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ nanoribbons: facile synthesis, growth mechanism, and surface photovoltaic properties[J]. Chem Mater,2011,23(5):1299-1235.
- [16] LIU X Y, ZHENG H W, ZHANG J W, et al. Photoelectric properties and charge dynamics for a set of solid state solar cells with $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ as the absorber layer[J]. J Mater Chem A,2013,1(36):10703-10712.
- [17] GEIM A K. Graphene: status and prospects[J]. Science,2009,324(5934):1530-1534.
- [18] GEIMA K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nat Mater,2007,6(3):183-191.
- [19] CASTRO Neto A H, GUINEA F, PERES N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. Rev Mod Phys,2009,81(1):109-162.

- [20] Lee C G, Wei Xiao-Ding, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [21] GUO S J, DONG S J. Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, energy and analytical applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(5): 2644-2672.
- [22] SUN Y Q, WU Q, SHI G Q. Graphene based new energy materials[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(4): 1113-1132.
- [23] ZHU J X, YANG D, YIN Z Y, et al. Graphene and graphene-based materials for energy storage applications[J]. *Small*, 2014, 10(17): 3480-3498.
- [24] LIU X S, LIU X Y, LI G Q, et al. Enhancement of photogenerated charges separation in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modified by Zn_2SnO_4 [J]. *J phys D: Appl Phys*, 2009, 42(24): 245405.
- [25] LIU X Y, ZHENG H W, ZHANG Z L, et al. Effect of energy level matching on the enhancement of photovoltaic response about oxide/ Zn_2SnO_4 composites[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(12): 4108-4116.
- [26] LIU X Y, LIU J, ZHENG H W, et al. Separation mechanism of photogenerated charges for p-type $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles with surface states[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 10(258): 4240-4245.
- [27] ZHENG H W, LIU X Y, DIAO C L, et al. A separation mechanism of photogenerated charges and magnetic properties for BiFeO_3 microspheres synthesized by a facile hydrothermal method[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(23): 8376-8381.
- [28] LIU X Y, ZHENG H W, LI Yong, et al. Factors on the separation of photogenerated charges and the charge dynamics in oxide/ $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ composites[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(2): 329-337.
- [29] LIU X Y, CHENG X Y, WANG S, et al. Transport of photogenerated charges and photoelectric properties in two types of heterostructures with different ZnO microstructures[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(26): 17041-17052.

Separation Efficiency of Photogenerated Charges and Photoelectric Properties in Two Types of Heterojunctions

ZHAO Taotao

(School of Physics & Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: Firstly, different composites of $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ nanoribbons and graphene (CBS-graphene) were fabricated with graphene of 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 and 2.4 wt. %. Using $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as electron acceptor, CBS and CBS-graphene as electron donor, two types of heterojunctions ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$) and bulk heterojunction (BHJ) solar cells were prepared. The XRD results show that $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and CBS components can be indexed as the well-crystallized structures for two types of heterojunctions. Moreover, all of composite systems present the absorption characteristics of composite structure, but there is not an obvious difference from absorption spectra. For CBS-graphene, the surface photovoltage (SPV) increased gradually with graphene changing from 0.4 to 1.6 wt. %. Above 1.6 wt. %, the SPV signal decreased continuously. Besides, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ exhibits the higher photovoltaic response than $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ using steady state and electric field induced surface photovoltage spectroscopy. With graphene of 1.6 wt. %, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$ BHJ solar cells present the highest photoelectric conversion efficiencies of 3.1% and 6.8%, respectively. From thickness of film, energy level matching, graphene conductive network and remarkably high electron mobility, etc., the factors on the separation of photogenerated charges and the charge dynamics were analysed in detail.

Keywords: surface photovoltage spectroscopy; photovoltaic response; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CBS-graphene}$; heterojunction